

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

DIALOG(R)File 347:JAPIO
(c) 1998 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

03260457

IONICALLY CONDUCTIVE SOLID ELECTROLYTE

PUB. NO.: 02-235957 [JP 2235957 A]
PUBLISHED: September 18, 1990 (19900918)
INVENTOR(s): YAMASHITA SHINZO

TANI SHINZO
MATOBA YASUO
KITAGAWA NORIKI
UEMIYA TAKAFUMI

APPLICANT(s): DAISO CO LTD [350466] (A Japanese Company or Corporation), JP
(Japan)

SUMITOMO ELECTRIC IND LTD [000213] (A Japanese Company or
Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.: 01-057593 [JP 8957593]
FILED: March 08, 1989 (19890308)

ABSTRACT

PURPOSE: To improve the ionic conductivity by compounding a specific rubber, a poly(oxyethylene) glycol, and an alkali metal salt.

CONSTITUTION: 100pts.wt. mixture comprising 80 to 99wt.% epichlorohydrin homopolymer and/or epichlorohydrin-ethylene oxide copolymer containing 90mol% or lower ethylene oxide with a weight-average MW of 100,000 to 2,000,000 and 1 to 20wt.% poly(oxyethylene) glycol or lower alkyl ether thereof with a weight average MW of 5,000 or lower (e.g. monomethyl ether of poly (oxyethylene) glycol) is compounded with 0.5 to 20pts.wt. alkali metal salt (e.g. lithium perchlorate), and, if necessary, a polar solvent.

⑪ 公開特許公報(A) 平2-235957

⑫ Int. Cl.³

C 08 L 71/03
H 01 B 1/20
H 01 M 6/18

識別記号

L Q F

Z
E

庁内整理番号

7921-4 J
7364-5 G
8222-5 H

⑬ 公開 平成2年(1990)9月18日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 イオン伝導性固体電解質

⑮ 特 願 平1-57593

⑯ 出 願 平1(1989)3月8日

⑰ 発 明 者	山 下	晋 三	京都府京都市左京区北白川西伊織町28
⑱ 発 明 者	袴 谷	信 三	京都府京都市右京区梅津大縄場町6-7-506
⑲ 発 明 者	的 場	康 夫	大阪府豊中市少路2丁目1-1-208
⑳ 発 明 者	北 川	紀 樹	大阪府高槻市淀の原町49番4号
㉑ 発 明 者	上 宮	崇 文	大阪府大阪市此花区島屋1丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内
㉒ 出 願 人	ダイソー株式会社		大阪府大阪市西区江戸堀1丁目10番8号
㉓ 出 願 人	住友電気工業株式会社		大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
㉔ 代 理 人	弁理士 門 多 透		

明 細 書

1. 発明の名称 イオン伝導性固体電解質

2. 特許請求の範囲

(a) エピクロルヒドリン単独重合体ゴム、エピクロルヒドリン-エチレンオキシド共重合体ゴム又は上記ゴムの混合ゴム 80~99重量%

(b) 重量平均分子量 5,000以下のポリ(オキシエチレン)グリコール又はその低級アルキルエーテル 1~20重量%

以上(a)と(b)との合計量 100重量部に対しアルカリ金属塩 0.5~20重量部を配合したことを特徴とするイオン伝導性固体電解質。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は固体電解質、更に詳しくはイオン伝導性を示す有機高分子系固体電解質に関するものである。

(従来の技術及びその課題)

従来、電池、キャパシター、センサー等のイオニックス素子を構成する電解質は、イオン伝導性の点から溶液又はペースト状のものが用いられているが、液漏れによる機器の損傷の恐れがあること、また電解液を含浸させるセパレーターを必要とするので、イオニックス素子の超小型化、薄型化に限界があること等の問題点が指摘されている。これに対し無機結晶性物質、無機ガラス、有機高分子系物質等の固体電解質が提案されている。有機高分子系物質は一般に加工性、成形性に優れ、特にゴム材料を用いる場合は、電極との密着性が良いことから界面抵抗を最小にできること、得られる固体電解質が柔軟性、曲げ加工性を有し、応用される素子の設計の自由度が高くなること等の点からその進展が期待されている。しかしながら、イオン伝導性の面では他の材質より劣っているのが現状である。

例えばエピクロルヒドリン系ゴムに特定のアルカリ金属塩を含有させてイオン伝導性固体電解質に応用する試みは既に提案されているが(Effect of some factors on conductivities of polymer ionic conductors, Chen Li-quan他, Wuli Xueb-

20, 36巻 1号60-66頁(1987))なお改善されたイオン伝導性が求められていた。

(課題を解決するための手段)

本発明者らはエビクロルヒドリン系ゴムと特定分子量範囲のポリ(オキシエチレン)グリコール又はその低級アルキルエーテルとの組成物に、アルカリ金属塩を含有させることによって、従来よりも著しくイオン伝導性の増大した固体電解質が得られることを見出し本発明に到達したものである。

本発明はすなわち(a)エビクロルヒドリン単独重合体ゴム、エビクロルヒドリン-エチレンオキシド共重合体ゴム又は上記ゴムの混合ゴム 80~99重量%、(b)重量平均分子量 5,000以下のポリ(オキシエチレン)グリコール又はその低級アルキルエーテル 1~20重量%、以上(a)と(b)との合計量 100重量部に対しアルカリ金属塩 0.5~20重量部を配合したことを特徴とするイオン伝導性固体電解質である。

本発明で使用するエビクロルヒドリン系ゴム

- 3 -

ヒドリン系ゴムとの相溶性が低下して好ましくない。また重量平均分子量が 5,000を超えてもエビクロルヒドリン系ゴムとの相溶性が低下し、本発明電解質を得ることが困難になる。更に、エビクロルヒドリン系ゴムとの相溶性に関しては、本発明の分子量範囲内においても、ポリ(オキシエチレン)グリコールよりもそのモノ、或いは低級アルキルエーテル類の方が好ましい。その使用量はエビクロルヒドリン系ゴム(a)の80~99重量%に対してポリ(オキシエチレン)グリコール又はその低級アルキルエーテル 1~20重量%であって、この範囲外では得られる固体電解質のイオン伝導性が低下する。

本発明におけるアルカリ金属塩としては、陽イオン半径の小さいリチウム、ナトリウム、カリウムの金属塩が一般に用いられる。これらの金属塩を構成する陰イオンとしては、過塩素酸イオン、テトラフロロホウ酸イオン、ヘキサフロロリン酸イオン、トリフロロ酢酸イオン、トリフロロメタンスルホン酸イオン、トルエンスルホン酸イオン、

- 5 -

(a)のうちエビクロルヒドリン-エチレンオキシド二元共重合体ゴムにおいては、得られる固体電解質の柔軟性確保の観点からエチレンオキシドが90モル%以下の共重合体が好ましい。また以上のエビクロルヒドリン系ゴムは、加工性、成形性、機械的強度、柔軟性を得るためには重量平均分子量 100,000~2,000,000のものが好ましい。

また重量平均分子量が 5,000以下のポリ(オキシエチレン)グリコール又はその低級アルキルエーテル(b)において、その低級アルキル基は炭素数 1~8のものが好ましく、例えばポリ(オキシエチレン)グリコールのモノメチルエーテル、ジメチルエーテル、モノエチルエーテル、ジエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノイソプロピルエーテル、モノ-n-ブチルエーテル、モノ-n-オクチルエーテル、モノ-n-ペンチルエーテル、モノ-n-ヘキシルエーテル、モノ-n-ヘプチルエーテル、モノ-2-エチル-ヘキシルエーテル等を挙げることができる。上記アルキル基において、炭素数が 8を越えるとエビクロル

- 4 -

チオシアン酸イオン、フッ素イオン、塩素イオン、ヨウ素イオン等を例示することができる。アルカリ金属塩の解離エネルギーが小さい方が固体電解質にとって有利であるとの観点からは、過塩素酸イオン、トリフロロメタンスルホン酸イオン、チオシアン酸イオンが好ましく用いられる。具体的にはリチウム、ナトリウム、カリウムの過塩素酸塩、テトラフロロホウ酸塩、ヘキサフロロリン酸塩、トリフロロ酢酸塩、トリフロロメタンスルホン酸塩、トルエンスルホン酸塩、チオシアン酸塩、フッ化リチウム、塩化リチウム、臭化リチウム、ヨウ化リチウム、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化カリウム等を挙げることができる。これ等金属塩の使用量は上記(a)と(b)との合計量 100重量部に対し 0.5~20重量部であり、0.5重量部未満ではイオン伝導性が劣り、また20重量部を越えると加工性、成形性及び得られる固体電解質の機械的強度、柔軟性等が低下する。

本発明の固体電解質の製造方法は特に制約はないが、通常夫々の成分を機械的に混合するか、或

- 6 -

いは溶剤に溶解させて混合した後、溶剤を除去する等の方法によって製造される。機械的に混合する手段としては、各種ニーダー類、オープンローラー、押出機等を任意に使用できる。溶剤を使用して製造する場合は、各種の極性溶媒、例えばテトラヒドロフラン、アセトン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等が単独もしくは混合して用いられる。溶液の温度は特に制限はないが 1~50重量%が好ましい。以下実施例、比較例により本発明を具体的に説明する。

実施例 1~6 比較例 1, 2

第1表のエピクロルヒドリン系ゴムをテトラヒドロフランに溶解し、同じく表記のアルカリ金属塩及びポリ(オキシエチレン)グリコールの低級アルキルエーテルのテトラヒドロフラン溶液を混合した。この混合液をポリテトラフルオロエチレン製モールド上にキャストして充分乾燥し、フィルムを得た。その結果を第1表に併記する。第1

表中導電率 σ の測定は、白金を電極とし、電圧 0.5V、周波数範囲 5~10,000Hzの交流法を用い、複素インピーダンス法により算出した。

本発明電解質が特に優れたイオン伝導性を有することは、比較例と対比して明らかである。

- 7 -

- 8 -

第 1 表

(組成は重量部)

	実 施 例						比 較 例	
	1	2	3	4	5	6	1	2
フィルム組成								
エピクロルヒドリン系ゴム								
エピクロルヒドリン-エチレンオキシド二元共重合体ゴム (50:50モル比、重量平均分子量 110万)	95	90	85				100	75
エピクロルヒドリン-エチレンオキシド二元共重合体ゴム (30:70モル比、重量平均分子量 130万)				70	70	70		
エピクロルヒドリン単重合体ゴム (重量平均分子量 70万)				28	20	15		
ポリ(オキシエチレン)グリコールの低級アルキルエーテル								
ポリ(オキシエチレン)グリコールのモノメチルエーテル (重量平均分子量 2000)	5	10	15					25
ポリ(オキシエチレン)グリコールのモノ-n-ブチルエーテル (重量平均分子量 800)				2	10	15		
アルカリ金属塩								
過塩素酸リチウム	1.6	1.6	1.6				1.6	1.6
テオシアン酸カリウム				10	10	10		
導 電 率								
σ (S/cm) @30℃	8.8×10^{-7}	1.3×10^{-6}	9.0×10^{-7}	9.5×10^{-7}	3.0×10^{-6}	1.1×10^{-6}	3.7×10^{-7}	2.4×10^{-7}
σ (S/cm) @60℃	6.1×10^{-6}	1.1×10^{-5}	7.2×10^{-6}	7.0×10^{-6}	2.7×10^{-5}	8.5×10^{-6}	4.2×10^{-6}	4.4×10^{-6}

- 9 -

(発明の効果)

本発明組成物は加工性、成形性、機械強度、柔軟性等に優れた高分子系固体電解質であり、かつそのイオン伝導性は著しく改善されている。したがって、固体電池をはじめ、大容量コンデンサー、表示素子、例えばエレクトロクロミックディスプレイ等電子機器への応用が期待される。

出願人 ダイソー株式会社

住友電気工業株式会社

代理人 弁理士 門多 透